

**Dens silicon nitride composition material**

Patent Number: ☐ EP0721925  
Publication date: 1996-07-17  
Inventor(s): HERRMANN MATHIAS DR (DE); SCHUBERT CHRISTIAN DR (DE); KLEMM  
HAGEN DR (DE); TANGERMANN KATJA (DE)  
Applicant(s):: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)  
Requested  
Patent: ☐ DE19500832  
Application  
Number: EP19950119786 19951215  
Priority Number  
(s): DE19951000832 19950113  
IPC  
Classification: C04B35/593 ; C04B35/58 ; C04B35/584  
EC Classification: C04B35/58B , C04B35/584 , C04B35/593 , C04B35/593B  
Equivalents: ☐ JP8290973

**Abstract**

The dense silicon nitride composition material, for high temp. components in mfg. fittings and motors and the like, contains 3-50 mass % of a reinforcement component comprising a mixture of metal silicide phases with 10-90 mass % of Me<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> and 90-10 mass % of MeSi<sub>2</sub> or MeSi<sub>2</sub> and silicides of other stoichiometries at 90-10 mass % with 10-90 mass % of MeSi<sub>2</sub>, where Me is a metal or a metal mixture. Prodn. of the compsn. is also claimed. The material is sintered and/or hot pressed and/or given hot isostatic pressing. The reinforcement component is metal silicide powder added as for powder metallurgy or as a preliminary stage of the metal silicide. Until reaching a closed porosity stage, a nitrogen/temp. ratio is applied according to the known relationships to form and stabilise the Me<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 195 00 832 A 1

51 Int. Cl.®:  
C 04 B 35/584  
C 04 B 35/58  
B 28 B 3/00  
C 01 B 33/06

21 Aktenzeichen: 195 00 832.4  
22 Anmeldetag: 13. 1. 95  
43 Offenlegungstag: 18. 7. 96

DE 195 00 832 A 1

71 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

74 Vertreter:

Rauschenbach, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 01189  
Dresden

72 Erfinder:

Klemm, Hagen, Dr., 01309 Dresden, DE; Herrmann,  
Mathias, Dr., 01662 Meißen, DE; Tangermann, Katja,  
01277 Dresden, DE; Schubert, Christian, Dr., 01326  
Dresden, DE

56 Entgegenhaltungen:

US	52 52 518 A1
EP	5 20 211 A1
EP	73 523 A2
WO	93 21 131 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Dichter Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung

57 Die Erfindung betrifft einen dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff, der als Hochtemperaturbauteil im Armaturen- und Motorenbau zur Anwendung kommen kann.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff, der auch bei höheren Temperaturen eine hohe Lebensdauer und Zuverlässigkeit aufweist, herzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, durch einen dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff, der einen Anteil von 3 bis 50 Ma.-% einer Verstärkungs Komponente enthält, wobei die Verstärkungs Komponente 10 bis 90 Ma.-%  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  enthält und der restliche Anteil  $\text{MeSi}_2$  oder  $\text{MeSi}_3$  und Silizide anderer Stöchiometrien ist und wobei Me ein Metall oder eine Mischung aus Metallen ist.

Weiterhin wird die Aufgabe erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, bei dem der Werkstoff durch Sintern und/oder Heißpressen und/oder heißisostatisches Pressen hergestellt und die Verstärkungs Komponente als  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ - und  $\text{MeSi}_2$ -Pulver oder als eine Vorstufe eingesetzt wird, wobei bis zum Erreichen der geschlossenen Porosität ein Stickstoff/Temperatur-Verhältnis eingestellt werden muß, das zur Bildung und Stabilisierung von  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  führt.

DE 195 00 832 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

RIIINDESRIICKEREI DE DE 01/03/1995

5/97

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Konstruktionskeramik und b trifft einen dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff auf der Basis von polykristallinen Siliziumnitridsinterkörpern, die als Hochtemperaturbauteile im Armaturen- und Motorenbau sowie in der Energietechnik zur Anwendung kommen können und ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Werkstoffs.

Keramische Werkstoffe sind in ihrem Potential bezüglich höherer Einsatztemperaturen den metallischen Superlegierungen deutlich überlegen. Besonders geeignet für den Einsatz bei hohen Temperaturen sind dabei Siliziumnitridwerkstoffe, die sich durch exzellente mechanische Eigenschaften sowohl bei Raumtemperatur als auch bei hohen Temperaturen auszeichnen.

Einer der wesentlichsten Nachteile dieser Materialien ist die unzureichende chemische Beständigkeit gegenüber Sauerstoff bei hohen Temperaturen. Üblicherweise wird versucht, durch Modifizierung der Korngrenzphase in den Werkstoffen (Zusammensetzung bzw. Kristallisation der amorphen Glasphase) oder die durch Kombination verschiedener Werkstoffe eine Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit (Minimierung der relativen Massenzunahme) zu erreichen. Allerdings kommt es auch bei nur sehr kleinen Oxidationsraten zu großen Schädigungen durch Riß- bzw. Porenbildung an den insbesondere durch Dehnung beanspruchten Oberflächen des Werkstoffes, die zu einem schnellen Versagen des Bauteils führen können. Durch derartige Schädigungen wird die Lebensdauer eines solchen Bauteils oftmals wesentlich verringert, so daß vor allem die Anwendungen, die eine hohe Standdauer erfordern, nicht durch diese Bauteile realisiert werden können (J. Am. Ceram. Soc. 76(11) 2919—2922 (1993)).

Um diese Schädigungen einzuschränken und die Festigkeit der Werkstoffe nach einer Hochtemperaturbehandlung bis 1200°C zu erhöhen sind Versuche unternommen worden (EP 0073523). Dabei wurden einem Siliziumnitridwerkstoff Silizide in Form von  $Mg_2Si$ ,  $CaSi_2$ ,  $TiSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $MnSi$ ,  $ZrSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $WSi_2$  in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% zugegeben. Die damit erreichten Ergebnisse zeigten Verbesserungen bei der Festigkeit dieser Werkstoffe gegenüber vergleichbaren Versuchen mit Werkstoffen nach dem Stand der Technik. Trotzdem sind diese Ergebnisse noch nicht ausreichend für eine Anwendung derartiger Materialien als Bauteile für den Einsatz bei höheren Temperaturen und langen Standzeiten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung anzugeben, der auch bei höheren Temperaturen eine hohe Lebensdauer und Zuverlässigkeit aufweist.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst.

Der erfindungsgemäße dichte Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff enthält einen Anteil von 3 bis 50 Ma.-% einer Verstärkungs Komponente, wobei die Verstärkungs Komponente 10 bis 90 Ma.-%  $Me_3Si_3$  enthält und der restliche Anteil  $MeSi_2$  oder  $MeSi_2$  und Silizide anderer Stöchiometrien ist und wobei Me ein Metall oder eine Mischung aus Metallen ist.

Vorteilhafterweise ist die Verstärkungs Komponente zu 5 bis 40 Ma.-% enthalten.

Weiterhin ist vorteilhafterweise das Metall Molybdän.

Ebenfalls vorteilhafterweise ist das Metall eines oder eine Mischung aus Metallen der Gruppe Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom, Tantal, Niob, Mangan oder Vanadium.

Es ist weiterhin vorteilhaft, daß in dem erfindungsgemäßen Werkstoff ein oder mehrere Sinterhilfsmittel enthalten sind.

Und es ist auch vorteilhaft, daß weitere Verstärkungs Komponenten in Form von SiC TiN, TiC oder BN enthalten sind.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoffes, der 3 bis 50 Ma.-% einer Verstärkungs Komponente enthaltend 10 bis 90 Ma.-%  $Me_3Si_3$  und  $MeSi_2$  oder  $MeSi_2$  und Silizide anderer Stöchiometrien enthält, wobei Me ein Metall oder eine Mischung aus Metallen ist, wird der Werkstoff durch Sintern und/oder Heißpressen und/oder heißisostatisches Pressen hergestellt und die Verstärkungs Komponente wird in Form von  $Me_3Si_3$ - und  $MeSi_2$ -Pulver auf pulvermetallurgischem Wege zugegeben oder als eine Vorstufe von  $Me_3Si_3$ - und  $MeSi_2$ -Pulver, wobei dabei bis zum Erreichen der geschlossenen Porosität ein Stickstoff/Temperatur-Verhältnis eingestellt werden muß, das zur Bildung und Stabilisierung von  $Me_3Si_3$  führt.

Vorteilhafterweise werden  $Me_3Si_3$  und  $MeSi_2$  aus einem ihrer Vorstufen während der Plasma- oder Gasphasensynthese des Siliziumnitridpulver mit Metalldotierungen gebildet.

Weiterhin vorteilhafterweise werden  $Me_3Si_3$  und  $MeSi_2$  aus einem ihrer Vorstufen über chemische Synthesen durch Zersetzung von siliziumorganischen Precursoren mit Metallionen gebildet.

Ebenfalls vorteilhafterweise werden  $Me_3Si_3$  und  $MeSi_2$  aus einem ihrer Vorstufen durch Reduktion von aufgefällten oxidischen Verbindungen der Metalle gebildet.

Und weiterhin vorteilhafterweise werden  $Me_3Si_3$  und  $MeSi_2$  auf pulvermetallurgischem Wege aus Metallen oder Metallocarbid oder Metallboriden oder Metallnitriden gebildet.

Derartig erfindungsgemäß hergestellte erfindungsgemäße Siliziumnitrid-Kompositwerkstoffe zeigen unter bestimmten Bedingungen auch verbesserte Kriecheigenschaften.

Im weiteren wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen erläutert. Dabei stellen die Beispiele 1 und 2 den Stand der Technik dar.

Die gemessenen Werte aller Beispiele sind in Tabelle 1 angegeben.

## Beispiel 1

$Si_3N_4$ -Pulver wird mit 1,2 Ma.-%  $Nd_2O_3$  und 0,5 Ma.-% AlN in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol

gemischt und in einem Vakuumrotationsverdampfer getrocknet und bei 450°C ausgeheizt. Danach wird die Pulvermischung bei 1800°C heißgepreßt. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die anschließend einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

## Beispiel 2

5

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver wird mit 10 Ma.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol gemischt und in einem Laborrotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wird das Pulver kaltisostatisch in Barren von 25 × 25 × 60 mm bei 200 MPa gepreßt. Diese Barren werden bei 1900°C unter einem N<sub>2</sub>-Druck von 100 bar im Verlauf von 2 h gesintert. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die anschließend einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

## Beispiel 3

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver wird mit 12 Ma.-% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Ma.-% AlN und 10 Ma.-% MoSi<sub>2</sub> in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol gemischt und in einem Vakuumrotationsverdampfer getrocknet und bei 450°C ausgeheizt. Anschließend erfolgt die Sinterung bei 1900°C unter einem N<sub>2</sub>-Druck von 100 bar im Verlaufe von 2 h. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

## Beispiel 4

20

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver wird mit 12 Ma.-% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Ma.-% AlN und 10 Ma.-% Mo<sub>2</sub>C in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol gemischt und in einem Vakuumrotationsverdampfer getrocknet und bei 450°C ausgeheizt. Danach wird die Pulvermischung bei 1800°C heißgepreßt. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

## Beispiel 5

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver wird mit 12 Ma.-% Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,5 Ma.-% AlN und 15 Ma.-% W in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol gemischt und in einem Vakuumrotationsverdampfer getrocknet und bei 450°C ausgeheizt. Danach wird die Pulvermischung bei 1800°C heißgepreßt. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

## Beispiel 6

35

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Pulver wird mit 10 Ma.-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 10 Ma.-% MoSi<sub>2</sub> in einer Planetenkugelmühle in Isopropanol gemischt und in einem Laborrotationsverdampfer getrocknet. Anschließend wird das Pulver kaltisostatisch in Barren von 25 × 25 × 60 mm bei 200 MPa gepreßt. Diese Barren werden bei 1900°C unter einem N<sub>2</sub>-Druck von 100 bar im Verlauf von 2 h gesintert. Aus dem so hergestellten Werkstoff werden Biegebruchstäbe hergestellt, die anschließend einem Standzeittest an Luft bei 1400°C und 300 MPa unterzogen werden.

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Ergebnisse des Standzeittestes an Luft bei 1400°C und 300 MPa

Beispiel	Verhältnis $\text{MeSi}_2/\text{MeSi}_2 + \text{Me}_5\text{Si}_3$	Massezunahme nach 1000 h Oxidat. bei 1400 °C in $\text{mg}/\text{cm}^2$	Zeit bis zum Versagen bei Standzeittest
1	0	1,7	47 h
2	0	1,9	37 h
3	0,5	3,8	nach 200 h kein Versagen
4	0,2	3,0	179 h
5	0,7	4,1	198 h
6	0,3	0,8	nach 300 h kein Versagen

## Patentansprüche

1. Dichter Siliziumnitrid-Kompositwerkstoff enthaltend einen Anteil von 3 bis 50 Ma.-% einer Verstärkungs-komponente, wobei die Verstärkungs-komponente 10 bis 90 Ma.-%  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  enthält und der restliche Anteil  $\text{MeSi}_2$  oder  $\text{MeSi}_2$  und Silizide anderer Stöchiometrien ist und wobei Me ein Metall oder eine Mischung aus Metallen ist.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, bei dem die Verstärkungs-komponente zu 5 bis 40 Ma.-% enthalten ist.
3. Werkstoff nach Anspruch 1, bei dem das Metall Molybdän ist.
4. Werkstoff nach Anspruch 1, bei dem das Metall eines oder eine Mischung aus Metallen der Gruppe Molybdän, Wolfram, Titan, Chrom, Tantal, Niob, Mangan oder Vanadium ist.
5. Werkstoff nach Anspruch 1, bei dem ein oder mehrere Sinterhilfsmittel enthalten sind.
6. Werkstoff nach Anspruch 1, bei dem weitere Verstärkungs-komponenten in Form von SiC, TiN, TiC oder BN enthalten sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines dichten Siliziumnitrid-Kompositwerkstoffes, der 3 bis 50 Ma.-% einer Verstärkungs-komponente, enthaltend 10 bis 90 Ma.-%  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MeSi}_2$  oder  $\text{MeSi}_2$  und Silizide anderer Stöchiometrien, enthält, wobei Me ein Metall oder eine Mischung aus Metallen ist, bei dem der Werkstoff durch Sintern und/oder Heißpressen und/oder heisostatisches Pressen hergestellt wird und die Verstärkungs-komponente in Form von  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ - und  $\text{MeSi}_2$ -Pulver auf pulvermetallurgischem Wege zugegeben wird oder als eine Vorstufe von  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ - und  $\text{MeSi}_2$ -Pulver, wobei dabei bis zum Erreichen der geschlossenen Porosität ein Stickstoff/Temperatur-Verhältnis eingestellt werden muß, das zur Bildung und Stabilisierung von  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  führt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MeSi}_2$  aus einem ihrer Vorstufen während der Plasma- oder Gasphasensynthese des Siliziumnitridpulver mit Metalldotierungen gebildet werden.
9. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MeSi}_2$  aus einem ihrer Vorstufen über chemische Synthesen durch Zersetzung von siliziumorganischen Precursoren mit Metallionen gebildet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MeSi}_2$  aus einem ihrer Vorstufen durch Reduktion von aufgefällten oxidischen Verbindungen der Metalle gebildet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem  $\text{Me}_5\text{Si}_3$  und  $\text{MeSi}_2$  auf pulvermetallurgischem Wege aus Metallen oder Metallecarbiden oder Metallboriden oder Metallnitriden gebildet werden.